

The effect of SiO₂, Na₂O, and CaO on the isokom temperatures in soda-lime glass

Seung Min Kang[†] and Chang-Sam Kim^{*}

International Graduate School of Design Convergence, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

^{*}Industry-Academic Cooperation Foundation, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received February 7, 2022)

(Revised February 15, 2022)

(Accepted February 16, 2022)

Abstract The effect of SiO₂, Na₂O and CaO on isokom temperatures in soda-lime glass is estimated by comparing calculated isokom temperatures using viscosity model proposed by Lakatos. The isokom temperatures at the viscosity of log $\eta = 12.3$, 10, 6.6 and 1 (Pa·s) are lowered by 6, 7, 10 and 24°C, respectively, by the substitution of SiO₂ with Na₂O by 1 mol%. Meanwhile, replacing 1 mol% of SiO₂ with CaO raises the isokom temperatures by 3~4 and 2°C at the viscosity of log $\eta = 12.3$ and 10 (Pa·s), respectively, but lowers the temperatures by 1 and 21°C at the viscosity of log $\eta = 6.6$ and 1 (Pa·s), respectively.

Key words Soda-lime glass, Viscosity, Isokom temperature, Lakatos model, CaO

소다석회유리에서 SiO₂, Na₂O, CaO가 isokom 온도에 미치는 영향

강승민[†], 김창삼^{*}

한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

^{*}한서대학교 산학협력단, 서산, 31962

(2022년 2월 7일 접수)

(2022년 2월 15일 심사완료)

(2022년 2월 16일 게재확정)

요약 소다석회유리의 성분인 SiO₂, Na₂O, CaO가 isokom 온도에 미치는 영향을 Lakatos 모델을 이용하여 분석하였다. CaO의 양이 일정하고, SiO₂가 1 mol% 줄고 대신 Na₂O가 1 mol% 증가할 때, log $\eta = 12.3$ 에서는 6°C, log $\eta = 10$ 에서는 7°C, log $\eta = 6.6$ 에서는 10°C, log $\eta = 1$ 에서는 24°C isokom 온도가 낮아졌다. 그리고, Na₂O의 양이 일정하고, SiO₂가 1 mol% 줄고 대신 CaO가 1 mol% 증가할 때, log $\eta = 12.3$ 에서는 3~4°C, log $\eta = 10$ 에서는 2°C isokom 온도가 높아지고, 반대로 log $\eta = 6.6$ 에서는 1°C, log $\eta = 1$ 에서는 21°C isokom 온도가 낮아지는 것을 알았다.

1. 서론

유리 점도는 유리 제조공정에서 관리해야 할 가장 중요한 인자이다. 점도는 온도에 따라서 변하는데, 양질의 유리 제품을 제조하기 위해서는 각 공정에 최적인 점도가 유지되어야 하기 때문이다. 유리 점도는 유리 구조와 유리성산화물의 분자간 인력에 의해서 결정되기 때문에 조성에 따라서 변하며, 조성에 따른 유리 점도를 추정하기 위한 많은 연구가 있었다[1-5] 이는 유리 조성에

서 점도를 추정할 수 있으면 제조공정을 효율적으로 운전하여 에너지를 절약하고 제품의 질을 높일 수 있기 때문이다.

여러 점도 추정 모델 중에서 소다석회유리에 가장 널리 사용되는 것은 Lakatos[2]와 Fluegel[5]이 발표한 것이다. 소다석회유리의 주요 성분은 SiO₂, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O이며, SiO₂, Na₂O, CaO가 96~98 %를 차지한다. 소다석회유리로 병유리를 제조하는 사업장의 1년간의 조성 변화를 분석하여 MgO, Al₂O₃, K₂O의 양적 변화는 0.3 % 미만으로 매우 적으며 SiO₂, Na₂O, CaO가 1~2 %로 변화하며 점도를 조금씩 변화시키는 것을 알았다. 따라서 본 연구에서는 유리의 조성에서 점도

[†]Corresponding author

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

Table 1
Planned compositions for calculating the isokom temperatures (mol%)

| No. | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O |
|-------|------------------|-------------------|------|--------------------------------|-----|------------------|
| 70-13 | 70 | 13 | 13.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 70-14 | 70 | 14 | 12.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 70-15 | 70 | 15 | 11.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 71-13 | 71 | 13 | 12.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 71-14 | 71 | 14 | 11.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 71-15 | 71 | 15 | 10.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 72-13 | 72 | 13 | 11.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 72-14 | 72 | 14 | 10.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |
| 72-15 | 72 | 15 | 9.5 | 2.0 | 1.0 | 0.5 |

를 추정할 수 있는 Lakatos 모델에서 SiO₂, Na₂O, CaO의 양을 1~3 mol% 변화시키면서 점도 곡선을 구하여 각 성분이 점도에 미치는 영향을 분석하였다. 이러한 결과를 활용하면 SiO₂, Na₂O, CaO의 미세한 양적 변화가 유리점도에 미치는 정도를 추정할 수 있어 유리제조공정의 효율성을 높일 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 소다석회유리의 조성을 Table 1에 정리하였다. SiO₂는 70~73 mol%, Na₂O는 13~15 mol%, CaO는 9.5~12.5 mol%로 변화시키고, 소다석회유리의 미량 성분인 K₂O, MgO, Al₂O₃는 각각 0.5, 1.0, 2.0으로 고정하였다. 표의 No.에서 앞의 숫자는 SiO₂의 양을 뒤의 숫자는 Na₂O의 양을 나타낸다. SiO₂, Na₂O, CaO의 합이 96.5 mol%이기 때문에 70-13은 SiO₂ 70 mol%, Na₂O 13 mol%, CaO 13.5 mol%가 된다.

Lakatos 모델에서 점도는 아래 Vogel-Fulcher-Tammann 식에 의해서 계산하였다[2].

Table 2
Lakatos additive parameters

| Component | ai | bi | ti |
|--------------------------------|---------|---------|---------|
| Na ₂ O | 1.4788 | -6039.7 | -25.07 |
| K ₂ O | -0.8350 | -1439.6 | -321.00 |
| MgO | -5.4936 | 6285.3 | -384.00 |
| CaO | -1.6030 | -3919.3 | 544.30 |
| Al ₂ O ₃ | 1.5183 | 2253.4 | 294.40 |

$$\log \eta = A + B/(T - T_0)$$

$$A = -2.4550 + \sum ai \cdot Pi$$

$$B = 5736.4 + \sum bi \cdot Pi$$

$$T_0 = 198.1 + \sum ti \cdot Pi$$

여기서 ai, bi, ti는 Lakatos additive parameters로 Table 2에 정리하였고, Pi는 각 첨가 산화물의 SiO₂에 대한 몰비이다.

3. 결과 및 고찰

Lakatos 모델로 Table 1의 70-15와 72-13, 그리고 70-13과 72-15의 점도곡선을 각각 플롯한 것이 Fig. 1(a)와 (b)이다. 70-15는 유리형성제인 SiO₂의 양이 가장 적고 망목수식제인 Na₂O가 가장 많아 점도가 가장 낮을 것이라 예상되는 조성이고, 72-13은 SiO₂의 양이 가장 많고 Na₂O가 가장 적어 점도가 가장 높을 것으로 추정되는 조성이다. Figure 1에서 가로선은 log η가 6.6, 10, 12.3을 가리킨다. Isokom 온도는 특정 점도에서의 온도이기 때문에 가로선이 점도곡선과 만나는 점이 각 조성의 isokom 온도이다. Figure 1(a)에서 70-15와 72-13은 모든 온도 구간에서 겹치지 않고 72-13의 isokom 온도가 높은 온도 쪽에 있다. 한편, Fig. 1(b)는 70-13과 72-15

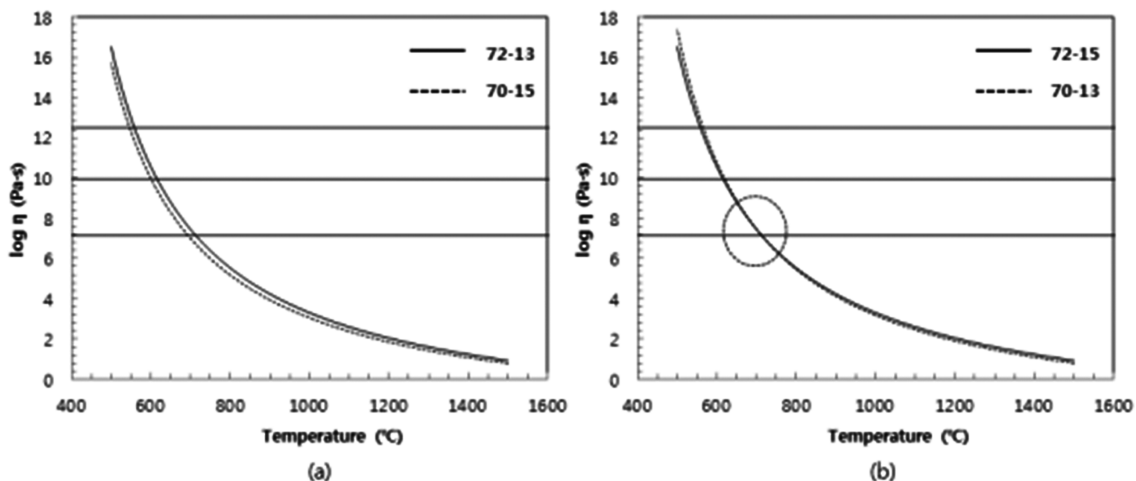
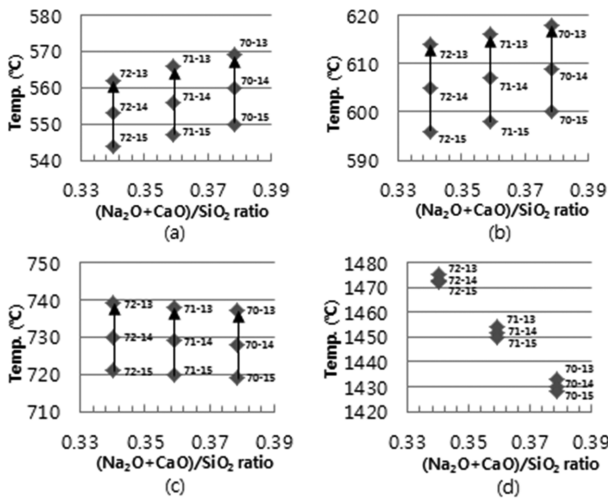


Fig. 1. Viscosity plots of No. 70-15 and No. 72-13 (a), and No. 70-13 and 72-15 (b) using Lakatos model.

Table 3

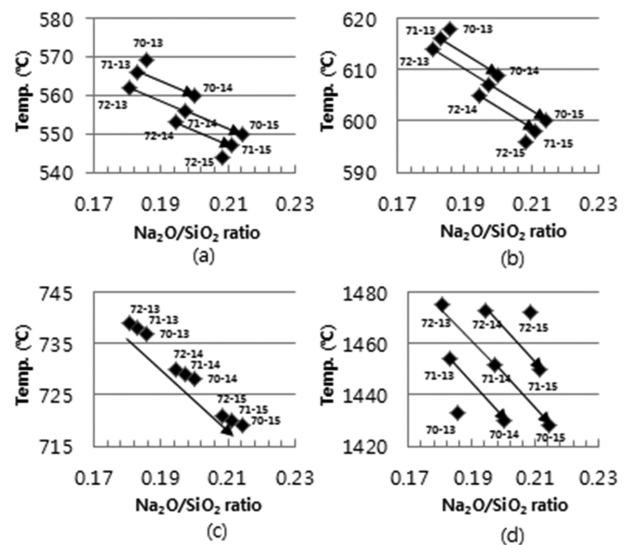
Isokom temperatures of the planned compositions at $\log \eta = 1, 6.6, 10$ and 12.3 (Pa·s) and ratios of major chemical components

| Composition | $\log \eta = 1$ | $\log \eta = 6.6$ | $\log \eta = 10$ | $\log \eta = 12.3$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | CaO/SiO_2 | $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ | $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ |
|-------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|---|
| 70-13 | 1433 | 737 | 618 | 569 | 0.19 | 0.19 | 0.96 | 0.38 |
| 70-14 | 1430 | 728 | 609 | 560 | 0.20 | 0.18 | 1.12 | 0.38 |
| 70-15 | 1428 | 719 | 600 | 550 | 0.21 | 0.16 | 1.30 | 0.38 |
| 71-13 | 1454 | 738 | 616 | 566 | 0.18 | 0.18 | 1.04 | 0.36 |
| 71-14 | 1452 | 729 | 607 | 556 | 0.20 | 0.16 | 1.22 | 0.36 |
| 71-15 | 1450 | 720 | 598 | 547 | 0.21 | 0.15 | 1.43 | 0.36 |
| 72-13 | 1475 | 739 | 614 | 562 | 0.18 | 0.16 | 1.13 | 0.34 |
| 72-14 | 1473 | 730 | 605 | 553 | 0.19 | 0.15 | 1.33 | 0.34 |
| 72-15 | 1472 | 721 | 596 | 544 | 0.21 | 0.13 | 1.58 | 0.34 |

Fig. 2. Variation of isokom temperatures of the planned compositions according to the $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ ratio.

의 점도곡선으로, $\log \eta$ 가 6.6 이상의 낮은 온도에서는 SiO_2 가 적은 70-13이 SiO_2 가 많은 72-15보다 isokom 온도가 높은 쪽에 있고, 6.6 이하의 높은 온도에서는 반대로 isokom 온도가 낮은 쪽에 있어, 두 점도 곡선은 $\log \eta = 6.6$ 부근에서 교차하고 있다. 이것은 점도가 온도에 따라서 변화하는 정도가 SiO_2 , Na_2O , CaO 성분 비에 영향을 받기 때문이다. 이것을 자세히 알아보기 위해서 Table 1 조성의 isokom 온도와 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, CaO/SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ 비를 Table 3에 정리하였다.

Figure 2는 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ 비에 따른 각 조성의 isokom 온도 변화이다. $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ 비가 커짐에 따라서, 유리전이점인 $\log \eta = 12.3$ 과 $\log \eta = 10$ 에서의 isokom 온도는 높아지며, 유리 자체의 무게에 의해서 변형이 일어나기 시작하는 Littleton 연화점인 $\log \eta = 6.6$ 과 $\log \eta = 1$ 에서의 isokom 온도는 반대로 낮아졌다. $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ 비가 같은 경우는(SiO_2 양이 같음), Na_2O 가 줄고 CaO 가 늘어남에 따라서 모든 isokom 온도가 높아졌다. 점도에 따라서 isokom 온도가 높아지는

Fig. 3. Variation of isokom temperatures of the planned compositions according to the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio.

정도에는 차이가 있어, $\log \eta = 12.3, 10, 6.6$ 에서는 Na_2O 가 1 mol% 감소하고 CaO 가 1 mol% 증가함에 따라서 9~10°C 높아지고, $\log \eta = 1$ 에서는 2~3°C 높아졌다. 이 결과에서 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ 비가 커짐에 따라서 $\log \eta = 12.3$ 과 10의 isokom 온도는 높아지나, $\log \eta = 6.6$ 과 1에서의 isokom 온도는 반대로 낮아지는 결과는 흥미롭다. 왜냐하면, 망목수식제인 Na_2O 는 비가교산소를 생성하여 유리 점도를 낮춘다. 알칼리토금속인 Ca 도 알칼리 금속인 Na 와 같이 비가교산소를 생성시킨다면 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ 비가 커짐에 따라서 모든 온도 구간에서 점도는 낮아져야하기 때문이다.

Figure 3은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 비에 따른 각 조성의 isokom 온도 변화이다. SiO_2 의 양이 같은 경우, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 비가 커짐에 따라서 모든 온도 구간에서 isokom 온도가 낮아졌다. CaO 의 양이 일정하고, SiO_2 가 1 mol% 줄고 대신 Na_2O 가 1 mol% 증가할 때, $\log \eta = 12.3$ 에서는 6°C, $\log \eta = 10$ 에서는 7°C, $\log \eta = 6.6$ 에서는 10°C, $\log \eta = 1$ 에서는 24°C isokom 온도가 낮아졌다. 한편, Fig. 4는

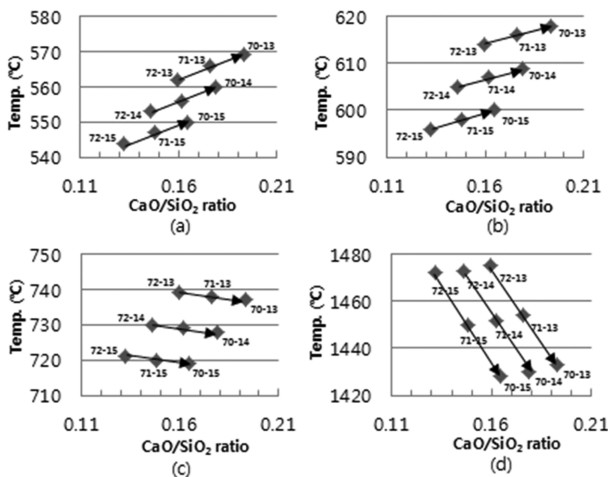


Fig. 4. Variation of isokom temperatures of the planned compositions according to the CaO/SiO₂ ratio.

CaO/SiO₂ 비에 따른 각 조성의 isokom 온도 변화이다. Na₂O의 경우와 반대로 SiO₂의 양이 같은 경우 CaO/SiO₂ 비가 커짐에 따라서 isokom 온도는 저온에서 높아지고, 고온에서 낮아졌다. Na₂O의 양이 일정하고, SiO₂가 1 mol% 줄고 대신 CaO가 1 mol% 증가할 때, log η = 12.3에서는 3~4°C, log η = 10에서는 2°C isokom 온도가 높아지고, log η = 6.6에서는 1°C, log η = 1에서는 21°C isokom 온도가 낮아졌다.

유리 점도는 유리 성형제 산화물의 분자간 인력(molecular attractive forces)에 의해서 정해진다. 또한 망목구조 중에 비가교산소 수에 영향을 받는다. Na₂O는 -Si-O-Si-로 이어지는 망목구조 사이에 들어가 비가교산소를 만들어 점도가 낮아지게 한다. 그러나 CaO와 같은 알칼리토 산화물은 낮은 온도에서 비가교산소를 연결하는 작용을 할 수 있어 저온에서의 점도를 높일 수 있다. 고온에서도 CaO는 Na₂O 보다 점도를 적게 낮추는데, 이는 Ca²⁺의 전장강도(field strength)가 Na⁺ 보다 크기 때문으로, 전장강도가 크면 같은 농도에서 점도를 높이는 작용을 하기 때문이다[6].

4. 결 론

소다석회유리의 주성분인 SiO₂, Na₂O, CaO가 4 지점의 isokom 온도에 미치는 영향을 Lakatos 모델을 이용하여 분석하였다. 그 결과, log η = 12.3, 10, 6.6에서는

Na₂O가 1 mol% 감소하고 CaO가 1 mol% 증가함에 따라서 9~10°C 높아지고, log η = 1에서는 2~3°C 높아짐을 알았다. 또한, CaO의 양이 일정하고, SiO₂가 1 mol% 줄고 대신 Na₂O가 1 mol% 증가할 때, log η = 12.3에서는 6°C, log η = 10에서는 7°C, log η = 6.6에서는 10°C, log η = 1에서는 24°C isokom 온도가 낮아짐을 알았다. 그리고, Na₂O의 양이 일정하고, SiO₂가 1 mol% 줄고 대신 CaO가 1 mol% 증가할 때, log η = 12.3에서는 3~4°C, log η = 10에서는 2°C isokom 온도가 높아지고, 반대로 log η = 6.6에서는 1°C, log η = 1에서는 21°C isokom 온도가 낮아지는 것을 알았다. CaO 증가에 따라 저온에서 isokom 온도가 높아지는 것은, CaO가 낮은 온도에서 비가교산소를 연결하는 작용을 하기 때문이라 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 소재부품개발소재부품패키지형 기술개발사업(“미세플라스틱 저감을 위한 초경량 고강도 유리제조 기술 개발”, 과제번호; 20010268)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] S. English, “The effect of composition on the viscosity of glass”, J. Soc. Glass Technol. 8 (1924) 205.
- [2] T. Lakatos, L.-G. Johansson and B. Simmingskold, “The effect of some glass components on the viscosity of glass”, Glass Technol. 13 (1972) 88.
- [3] K.I. Braginskii, “Calculation of the viscosity of glass as a function of temperature”, Glass Ceram. 30 (1973) 451.
- [4] K.C. Lyon, “Prediction of the viscosity of soda-lime-silica glasses”, J. Res. Nat. Bur. Standards A. 78A (1974) 497.
- [5] A. Fluegel, D.A. Earl, A.K. Varshneya and D. Oksoy, “Statistical analysis of viscosity, electrical resistivity, and further glass melt properties. High temperature glass melt property database for process modeling”, T.P. Seward III and T. Vascott Ed. (The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 2005) Ch. 9.
- [6] A. Fluegel, “Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach”, Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A. 48 (2007) 13.